

*Amendments pursuant to Art. 34PCT*

PCT/EP2004/004153  
Louis Renner GmbH; FER Fahrzeugelektronik GmbH  
u.Z.: H1112 PCT

VOSSIUS & PARTNER  
PATENTANWÄLTE  
SIEBERTSTR. 4  
81675 MÜNCHEN

13. Jan. 2005

## Kontaktstück aus Wolfram mit einer korrosionshemmenden Schicht aus Unedelmetall Zinn

Wolfram als Kontaktauflage in elektromechanischen Schaltgeräten ist aufgrund seiner außerordentlichen Abbrandfestigkeit von allen hochschmelzenden Metallen das Metall der Wahl, wenn es um schnelle Schaltfolgen verbunden mit erheblicher Funkenbildung geht. Mit der Einschränkung einer ausreichend hohen Kontaktkraft und einer Mindestschaltspannung können Wolframkontakte in den verschiedensten Schaltgeräten, wie Kfz-Unterbrecher, Kfz-Hupen und Relais störungsfrei eingesetzt werden. Das Kontaktstück ist in der Regel als Niet mit einer Wolframscheibe als Kontaktauflage gelötet auf einem nietförmigen Träger aus Weicheisen oder Kupfer gefertigt (vgl. Fig.1).

Wolfram ist jedoch kein Edelmetall. Beim Schalten unter Luft ist mit oxidischen Deckschichten zu rechnen. Korrosionserscheinungen an Wolframkontakte sind seit über 50 Jahren als Problem bekannt und beeinträchtigen unter ungünstigen Schaltbedingungen den universellen Anwendungsbereich von Wolfram als Kontaktwerkstoff. Bei trockener Luft, auch in heißer Umgebung (Wüstenklima) bleibt der Wolframkontakt über lange Zeit unbeeinträchtigt und voll funktionsfähig. Tritt aber Feuchtigkeit hinzu (tropisches Klima), erfolgt rasche Korrosion des ungeschützten Wolframs.

Umstände und Auswirkungen der Korrosionserscheinungen sind in folgenden Veröffentlichungen beschrieben:

- Keil, A.: Eine spezifische Korrosionserscheinung an Wolfram-Kontakten. Werkstoffe und Korrosion 7 (1952) 263 – 265.
- Keil, A.: Meyer, C.L.: Korrosionserscheinungen an Unterbrecherkontakten. Elektropost 7 (1954) 93-95.
- Vinaricky, E et al.: Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen, Berlin 2002 S. 178.

Die Veröffentlichungen berichten über Kontaktstörungen durch freigesetzte organische Stoffe, besonders unter tropischen Bedingungen.

In neuerer Zeit sind Störungen an Fanfaren und Signalhörnern im Kfz-Zuliefererbereich durch Korrosion der Kontaktstücke intensiv untersucht worden. Ähnliches gilt für elektromechanische Relais, deren Vor- oder Hauptkontakte mit Wolfram bestückt sind.

Wolfram-Kontaktpaarungen neigen bei feuchtwarmem Klima verstärkt zum Versagen. Zu beobachten ist dies in statistisch auffälliger Weise bei Hupenkontakten, wenn beispielsweise vor dem Verkaufsstart eines neuen Kfz-Typs eine bestimmte Anzahl an PKW auf Halde produziert wird, dort unter Umständen monatelang unter feuchtwarmen Bedingungen stehen, bevor sie über den Händler zur Auslieferung gelangen.

*(wobei die Kontaktfläche und ihre Kanten nach dem Platten zu Entfernung von platztem Metall von diesen Bereichen der Wolframoberfläche poliert würden.)*

Fällt eine Hupe aus, zeigt sich nach dem Öffnen des reklamierten Stückes häufig eine dicke Oxidschicht aus Wolframoxid und Wolframaten an und zwischen den geschlossenen Wolfram-Kontaktstücken. Durch diese Zwischenschicht trennen sich die Kontakte, der Kontaktwiderstand wird hochohmig, die Hupe fällt aus. Zur Behebung dieses für den Kunden ärgerlichen und den Hersteller kostenintensiven Umstandes hat es nicht an Bemühungen gefehlt:

Ein dem Fachmann allgemein bekanntes Verfahren ist der Überzug des kompletten Kontaktiertes vor dem Einbau in das Schaltgerät mit einer dünnen Nickelschicht. Bedingt durch die Passivierung des Nickels bleibt der unbeschaltete Kontakt bei unbeschädigter Nickelschicht lange Zeit blank und frei von Korrosionsschichten. Die Ni-Schicht wird jedoch beim Hupenhersteller durch das notwendige Anhupen der neuen Hupe an der Schaltoberfläche teilweise zerstört. Die Schutzwirkung der Ni-Schicht wird stark herabgesetzt. Im Feldversuch ist eine Positivwirkung einer Vernickelung nicht mehr klar zu beweisen.

US-A-2,547,947 beschreibt elektrische Kontaktanordnungen für Zündsysteme von Innenverbrennungsmotoren, bei denen der bewegliche Teil aus einem Stahl- oder Eisenarm besteht, auf dem eine Wolframkontakte Scheibe aufgehobet oder -geschweisst ist. Zur Verbindung der Entstehung dunkel gefärbter Ablagerungen auf der Wolframoberfläche ist die Anordnung mit Nickel, Chrom, Cadmium oder Zink plattierte, ↗

Ein weiterer Weg führt über die Aufkarburierung der Wolfram-Schaltoberfläche. Es bildet sich eine wolframcarbidhaltige, einige  $\mu\text{m}$  starke Hartschicht. Zweifelsohne zeigt eine solche Hartschicht eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit.

Die japanische Patentveröffentlichung 20128/1974 offenbart den Einsatz von Grafitpulver als Karburierungsmittel.

Die deutsche Offenlegungsschrift 3232097 A1 offenbart die Verwendung von Propan als Karburierungsmittel im Schutzgasofen. Eine Beeinträchtigung der Lotseite der Wolfram-Kontaktauflage durch gleichzeitige unerwünschte Karburierung sowie eine Beeinträchtigung der Ofenheizleiter ist hierbei nicht auszuschließen.

Zudem wird bei beiden Verfahren durch Beschalten der Hupe die dünne Schutzschicht zerstört und das freie Wolfram ist wiederum ungeschützt der Umgebungsatmosphäre ausgesetzt.

Die Herstellung solcher Schichten ist aufwendig und mit zusätzlichen Arbeitsschritten verbunden und daher zu teuer. In der Praxis konnten sich Wolfram-Kontakte mit Hartschichten nicht durchsetzen.

Weitere Versuche, die Korrosionsbeständigkeit von Wolfram-Kontaktnieten zu verbessern, bestanden in der Versilberung des Kontaktniets oder in der Verwendung eines hochsilberhaltigen (und damit edleren) Lotes anstelle des üblichen Kupferlates.

Auch diese Verfahren kamen nur sporadisch zum Einsatz und brachten keine durchgreifende Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein aus einer mit Cu- oder Ag-Hartlot auf einen metallischen Träger gelöteten Wolframauflage bestehendes Kontaktstück zu entwickeln, das unter korrosiven Bedingungen, besonders unter der Einwirkung eines feuchtwarmen Klimas keine Beeinträchtigung der Schalteigenschaften zeigt.

Diese Aufgabe wurde aufgrund des überraschenden Befundes gelöst, dass durch die Abdeckung der Lotschicht und des Trägers mit einer dünnen ~~Unedelmetallschicht~~<sup>Zinn</sup> die Korrosionsbeständigkeit der Wolframauflage erheblich verbessert werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Kontaktstück mit Wolframauflage (1), das an Lot (2) und Träger (3) mit einer dünnen Schicht (4) ~~eines Unedelmetalls~~<sup>aus Zinn</sup> überzogen ist.

Bevorzugte Ausführungsformen des Nieten sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 5. Ein Verfahren zur Herstellung des Kontaktstückes ist in den Ansprüchen 6 bis 8 beschrieben.

~~Als unedle Metalle kommen erfundungsgemäß diejenigen Metalle in Betracht, die unter Betriebsbedingungen in der elektrochemischen Spannungsreihe negativer als Wolfram sind. Bevorzugte Beispiele sind Zinn, Zink, Magnesium und Aluminium,~~

(im Gegensatz zu den in US-A-2,547,947 vorgeschlagenen unedleren Metallen Ni, Cr, Co und Zn)  
wobei Zinn (Sn) besonders bevorzugt ist. Zinn ist in der Spannungsreihe nur wenig unterschieden zu Wolfram. Zinn hat sich jedoch in der Praxis als besonders geeignet erwiesen. Hervorzuheben ist bei einer galvanischen Abscheidung von Sn, dass es sich hierbei um ein sehr kostengünstiges Verfahren mit einem ästhetisch ansprechenden Ergebnis handelt.

Vorteilhaft an der erfinderischen Lösung ist, dass im schaltenden Kontakt der Abbrandwerkstoff Wolfram frei von jedweder Schutz-/Fremdschicht ist und somit diese weder durch Funkenbildung zerstört werden kann noch mit anderen störenden Einflüssen beim Schalten zu rechnen ist. Die Wirkung der ~~Unedelmetallschicht~~<sup>Zinn</sup> geschieht nicht über eine physische Abdeckung des zu schützenden Wolframs, sondern alleine auf elektrochemischem Wege.

Die Erfinder vermuten, dass durch Ausbildung eines Lokalelementes unter Einschluss eines Flüssigkeitsfilms auf der betroffenen Oberfläche des ~~unedleren Metall~~<sup>Zinn</sup> (Sn, Zn, Mg oder Al) sich bevorzugt unter den vorliegenden Potentialverhältnissen zugunsten des edler wirkenden Wolframs auflöst.

Bilden edlere Elemente, wie Kupfer (als Cu-Lot) oder Ag (als elektrolytische Abdeckung) mit W ein Lokalelement, geht bevorzugt das Wolfram der W-Kontaktauflage als sogenannte Opferanode in Lösung. Unter dem Gesichtspunkt einer Lokalelementbildung ist Ag als Schutzschicht kontraproduktiv und Kupfer als angrenzende Lotschicht der Korrosion sogar förderlich. Das gleiche ist zu vermuten für das durch Potentialverschiebung sich kathodisch, d.h edler verhaltende Ni.

In der beiliegenden Zeichnung zeigen:

- Fig. 1: ein Kontaktstück (schematisch) zur Verwendung als Hupen- und Relaiskontakt, bestehend aus einer Wolframkontakteuflage (1), gelötet mit Cu- oder Ag-Hartlot (2) auf einen metallischen Träger (3), erfindungsgemäß abgedeckt mit einer ~~Unedelmetallschicht~~<sup>Zinn</sup> (4).
- Fig. 2: eine Kontaktauflage aus W auf Nietsockel, galvanisch geschützt mit 0,5 – 1  $\mu\text{m}$  ~~Sn~~<sup>Zinn</sup> nach dem Korrosionstest.
- Fig. 3: eine Kontaktauflage aus W eines Nieten, nach dem Stand der Technik als Referenz vor dem Korrosionstest.
- Fig. 4: eine Kontaktauflage aus W eines Nieten nach dem Stand der Technik nach dem Korrosionstest.

Die folgenden, nicht einschränkender Beispiele erläutern einige bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung:

#### Beispiel 1:

Kontaktnieten mit einer Wolframauflage ø 4 mm x 0,8 mm stark, gelötet mit Cu-Lot auf vernickelten Eisenträgern werden mit einer 0,2 – 2  $\mu\text{m}$  starken galvanisch aufgebrachten ~~Sn~~<sup>Zinn</sup> Schicht versehen. Anschließend wird das auf der Wolframoberfläche nur lose anhaftende Zinn mechanisch durch Gleitschleifen entfernt. Die so lieferfertigen Kontaktnieten werden im Korrosionstest einem Konstantklima ausgesetzt:

48h bei 96% rel. Luftfeuchte und 50°C. Dabei werden ca. 20 Stück der wie vorstehend mit einer Zinnschicht versehenen Nieten und freiliegender Wolframoberfläche auf einem Porzellanträger in einen Exsikkator eingebracht. Der

Bodenraum des Exsikkators enthält eine gesättigte Kaliumsulfatlösung, über welcher sich 96% rel. Luftfeuchte einstellt. Auf einem separaten Porzellanträger werden Nieten, wie sie dem Stand der Technik entsprechen - ohne zusätzliche galvanische Unedelmetallschicht - als Referenz beigegeben. Der Exsikkator wird in einem Klimaschrank für 48h auf konstant 50°C temperiert.

Das Ergebnis nach 48h ist in den Figuren 2 und 4 dargestellt. Die galvanisch nachbehandelten Nieten zeigen im Vergleich zum nichtkorrodierten Standard (Fig.3) nur leichte Anlauffarben auf der Kontaktobерfläche. Bei der Referenz ohne galvanische Nachbehandlung hingegen ist die W-Oberfläche mit dicken grünlich-braunen Krusten, die vom Umfang ausgehend am Cu-Lot in die Wolframoberfläche teilweise bis zur Mitte hineinreichen, bedeckt. Bei diesen Krusten handelt es sich vermutlich um anorganische Salze des Kupfers und Wolframs. Befinden sich diese zwischen den geschlossenen Kontakten einer Hupe, so führt das zur Erhöhung des Kontaktwiderstandes und folglich zum Ausfall der Hupe.

Beispiel 2:

~~Versuchsaufbau wie unter Beispiel 1. Statt Sn wird Zn als zusätzliche galvanische Schicht verwendet. Der Vergleich gegen einen unbehandelten Standard fällt ähnlich wie bei Beispiel 1 aus. Nachteilig ist hier ein bläuliches Anlaufen des verzinkten Trägers nach der Korrosion. Die Nieten werden unansehnlich.~~

~~Ähnlich wie Sn und Zn verhalten sich die Unedelmetalle Al und Mg. Das Aufbringen der galvanischen Schichten ist bei diesen Metallen jedoch etwas schwieriger und aufwendiger.~~

**Patentansprüche:**

1. Kontaktstück, umfassend eine auf einen metallischen Träger (3), gelötete Wolframauflage (1), dadurch gekennzeichnet, dass zumindest Teile der Lotschicht (2) und gegebenenfalls des Trägers mit einer Schicht aus ~~dem unedleren Metall (4)~~ <sup>Zinn</sup> überzogen sind.
2. Kontaktstück nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus ~~dem unedleren Metall~~ <sup>Zinn</sup> 0,1 – 20 µm stark ist.
3. Kontaktstück nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus ~~dem unedleren Metall~~ <sup>Zinn</sup> 0,2 – 2 µm stark ist.
- ~~4. Kontaktstück nach Anspruch 1 – 3, dadurch gekennzeichnet, dass das unedlere Metall Sn, Zn, Mg oder Al ist.~~
- ~~5. Kontaktstück nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das unedlere Metall Sn ist.~~
4. & Verfahren zur Herstellung eines Kontaktstück nach einem der Ansprüche 1 bis 3, ~~dadurch gekennzeichnet, dass auf das Kontaktstück eine Schicht aus ~~dem unedleren Metall als Wolfram~~ aufgebracht und anschließend gegebenenfalls auf der Wolframauflage vorhandenes ~~unedles Metall~~ entfernt wird.~~
5. & <sup>4</sup> Verfahren nach Anspruch ~~4~~, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der Schicht galvanisch erfolgt.
6. & <sup>4 – 5</sup> Verfahren nach Anspruch ~~4~~ oder ~~5~~, dadurch gekennzeichnet, dass das ~~unedle~~ <sup>Zinn</sup> Metall selektiv auf das Lot und den metallischen Träger aufgebracht wird.
7. & <sup>4 – 6</sup> Verfahren nach einem der Ansprüche ~~4~~ - ~~6~~, dadurch gekennzeichnet, dass die Wiederfreilegung der Wolframauflage durch Gleitschleifen ausgeführt wird.

8. 10. Verwendung des Kontaktstückes nach einem der Ansprüche 1 - <sup>3</sup> 5 als Hupenkontakt oder Relaiskontakt.